



TITLE:

核磁気共鳴で見た物性研究:特集にあたって(<特集>若手による"核磁気共鳴で見た物性研究")

AUTHOR(S):

吉村, 一良

CITATION:

吉村, 一良. 核磁気共鳴で見た物性研究:特集にあたって(<特集>若手による"核磁気共鳴で見た物性研究"). 物性研究 1995, 64(6): 617-630

ISSUE DATE:

1995-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95607>

RIGHT:

 特 集

 核磁気共鳴で見た物性研究
 —特集にあたって—

京都大学大学院理学研究科 吉村 一良

1. はじめに

編集委員長から、大学院生や若手の助手を中心にして、日頃より自身の思うところを忌憚なく述べることを設けてはどうかという提案があった。そこで私の専門の一つである核磁気共鳴 (NMR) の分野で活躍している若手研究者諸氏に声をかけ、特集”若手による「核磁気共鳴で見た物性研究」”を組んでみることにした。幸いここに執筆して頂いた若手研究者諸氏の賛同を得ることができ、何とか形とすることができた。初めての試みであるので読者のみなさまに編集部意図するところがうまく伝わるかどうか心許ないところもあるが、物性研究の紙面を活性化させようという編集委員長の心意気を何とか反映させることができているれば幸甚である。これからもその主旨を尊び、このような特集を年に1~2回の割合で組んでいきたいと考えているのでご愛読頂きたい。この特集号に登場する解説は核磁気共鳴を研究手段に用いている点は共通しているが、その扱っているトピックスは、高温超伝導系、重いフェルミオン系、強相関電子系、低次元ハルデンギャップ系と広範囲にわたっており、多くの読者の興味を引くことができればと期待している。ここでは、それらの特集記事に先駆け、世話役として、「核磁気共鳴で見た物性研究」について具体的な例示を交えて、簡単な前書きを記したい。

物性研究において、それぞれの物理現象の機構解明を目指す実験的な研究では、マクロで静的な基礎的な実験手段に加えて、この特集で主役として登場する核磁気共鳴をはじめメスbauer効果、 γ - γ 摂動角相関、 μ オンスピンの共鳴・緩和や中性子回折・散乱といった、ミクロでしかも動的な測定が可能な実験的手段を用いた研究が必要不可欠となってくる。理論の分野でも核磁気共鳴現象の原理的研究から物性の動的理論へと進まれ成功を収めている方々が多いと聞く。しかしながら、そういったミクロな実験手段は総じて原理や解析手段が特殊で（言語と同様、慣れの問題であろうが）理解しにくかったり、結果が誤解されがちであるように思われる。特に、ここで登場する、核磁気共鳴における超微細相互作用 (Hyperfine Interaction) とよばれる言葉は、出てくるだけでアレルギーを起こされる方も多いようだ。この特集が、専門家に読んでいただくだけでなく、そんな方々への一助になれば幸いである。

本特集を読んでもらうに当たって参考になるようにと思い、以下に、核磁気共鳴の実験および超微細相互作用について、通常の論文や解説には書いてないような基本的なことから、適当な例を示しながら簡単に説明したいと思う。さらに広くまた詳しく知りたい方は、優れた解説・著書が既に多く出版されているのでそちらを参照されたい[1-12]。

2. 核磁気共鳴実験

2-1. 静的な測定 — ナイトシフト —

NMRの測定法には、定常法とパルス法とがあるが、現在では測定が容易で安定なパルス法が一般に用いられ、その中でも、パルス系列を自在に操ることによって緩和時間の測定なども行い易いスピンエコー法（磁場の不均一性を逆に利用している）と呼ばれる方法が最も一般的に用いられている。

NMRスペクトルは通常、周波数を固定して外部磁場を掃引（Sweep）するか、磁場を固定し（磁気秩状態NMRや核四重極共鳴NQRの場合のようにゼロ磁場で実験する場合も含める）周波数を掃引する事によって得られる。

全く相互作用がない孤立した核スピン系での核磁気共鳴（NMR）の共鳴条件はNMRの周波数を ω_0 （これは単位が、Hzなのかrad/secなのかで 2π 倍変わってしまうので要注意）磁場を H_0 として以下の簡単な式で表される。

$$\omega_0 = \gamma_N \cdot H_0 \quad (1)$$

ここで γ_N は原子核スピン(I)の角運動量磁気比（Gyromagnetic Ratio）であって、原子核の種類によって決っている量で、定数表に与えられている。例えば、プロトン（ ^1H ）では $\gamma_N = 4.25759 \text{ MHz/kOe}$ であり、プロトン高分解能NMRなどで400メガ(MHz)といえは $400/\gamma_N = 93.9499 \text{ (kOe)}$ 、すなわち、約9.4テスラの磁場がかかっていることになるわけだ。この式は $g_I \cdot \mu_N \cdot H_0$ （ g_I は核スピン(I)のg因子、 μ_N は核磁子）だけスプリットしたエネルギーレベル間の遷移として量子論的に簡単に求められる（すなわち、 $\gamma_N = g_I \mu_N / \hbar$ or $\gamma_N = 2\pi g_I \mu_N / h$ ）が、古典論的にも導き出せることはどの教科書にも書かれている。

核スピンの、固体中のような、様々な相互作用（特に電子系の相互作用）が存在する場合におかれた場合には、共鳴周波数（ ω_{res} ）や共鳴磁場（ H_{res} ）が上の(1)式からずれてシフトすることになる。このシフトのうち磁気的な相互作用によるものは、それに功績のあつ

た人名をとってナイトシフト (Knight Shift) と呼ばれており、金属や磁性の分野では必ず登場することになる。例えば、磁場を固定し周波数を変化させてスペクトルを測定する場合には、固定の磁場 (通常、超電導磁石では永久電流モードを用いてロックされている) を H_0 ($=\omega_0/\gamma_N$)、共鳴周波数を ω_{res} として、また、磁場掃引スペクトルの場合では、NMR周波数 (要するに実験で固定し使用している周波数) を ω_0 ($=\gamma_N \cdot H_0$)、共鳴磁場を H_{res} として、ナイトシフト (K) を定義式で書くと、周波数スペクトル、磁場スペクトルでそれぞれ

$$K|_{H=H_0=const} = \Delta\omega/\omega = \frac{\omega_{res}-\gamma_N \cdot H_0}{\gamma_N \cdot H_0} \quad (2)$$

$$K|_{\omega=\omega_0=const} = \Delta H/H = \frac{\omega_0/\gamma_N - H_{res}}{H_{res}} \quad (3)$$

と表される。このナイトシフトの起源は電子のスピンまたは軌道角運動量に起因した磁気モーメントが核位置につくる磁場などであり、常磁性領域では磁化率に比例することになる。したがって、

$$K = \sum_i K_i = \sum_i A_{hf}(i) \cdot \chi(i) \quad (4)$$

と表せる。ここで、式中の i はスピンや軌道角運動量による成分を表すという意味で付けた。また、 A_{hf} は内部磁場結合定数 (Hyperfine Coupling Constant) と呼ばれる比例定数である。通常、磁化率の温度変化は磁化率のうちスピン角運動量成分によるので、ナイトシフトの温度変化も結局スピン磁化率によるものである。

以下に簡単な例として、立方晶ラーベス相化合物である YCo_2 およびその Co を Al で置換した $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ 系の場合を示しながら説明しよう [13-18]。図1にの磁化率の逆数を温度に対してプロットした [17]。この系のこの組成域では、強磁性に近いパウリ常磁性を示し、高温で図中直線で示したようなキュリー・

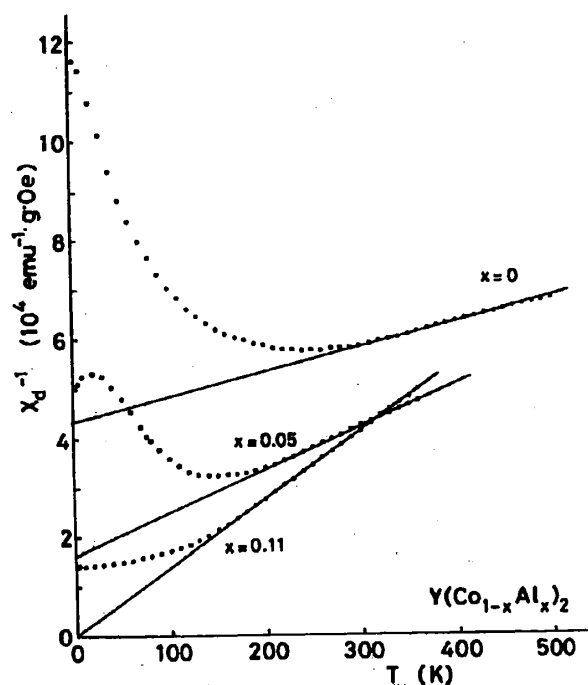


図1. $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ における d-spin 帯磁率の逆数の温度変化。

ワイス則 ($1/\chi \propto (T - \theta)$)、 θ はワイス温度といわれ磁氣的相互作用の大きさを反映する) に従う[15-18]。

図2に YCo_2 における ^{89}Y の磁場掃引NMRスペクトルを様々な温度について示した。温度によって共鳴磁場 (H_{res}) が大きく変化しているのがわかる (^{59}Co についても同様である)。K=0の矢印は相互作用がない場合 (1式) の共鳴位置を示している。この温度変化が磁化率の温度変化に起因していること、すなわち、(4)式が成立していることを

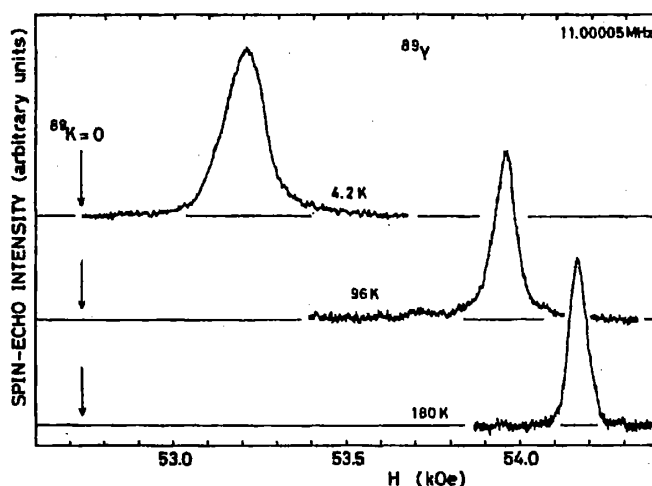


図2. YCo_2 における ^{89}Y 核NMRスペクトルの温度依存性。

確かめるために、温度を内包パラメータとしてKと χ の関係をプロットした、いわゆるK- χ プロットを図3に示す[15]。この図でわかるように実験で求められたKと χ は良い直線関係 (傾きが $A_{\text{hf}}(\text{spin})$) にあり、(4)式が成り立っていることがわかる。ここで、

^{59}Co についてのNMRは磁性原子自身の実験結果で、傾きが大きく負の値となっている ($A_{\text{hf}} = -180 \text{ kOe/spin}$) が、これは磁性を担う3d電子スピンの原子内交換相互作用によって、内殻のs電子スピンを核位置で負に分極させることによる、いわゆるフェルミ接触相互作用が働いているためである。また、 ^{59}Co のNMRで原点付近から右上がりの直線が引いてあるが、これは軌道角運動量による磁化率 ($\chi_{\text{d}}(\text{orb})$) : ナイトシフト (K_{orb}) に対する成分を示したものである (これについては軌道電流が作る磁場そのものが内部磁場で、 $A_{\text{hf}}(\text{orb})$ は一般にプラスで数百 $\text{kOe}/\mu_{\text{B}}$ 程度の大きな値となる)。この $A_{\text{hf}}(\text{orb})$ の値はそれぞれの元素について理論計算がなされておりAbragam・Bleaneyに

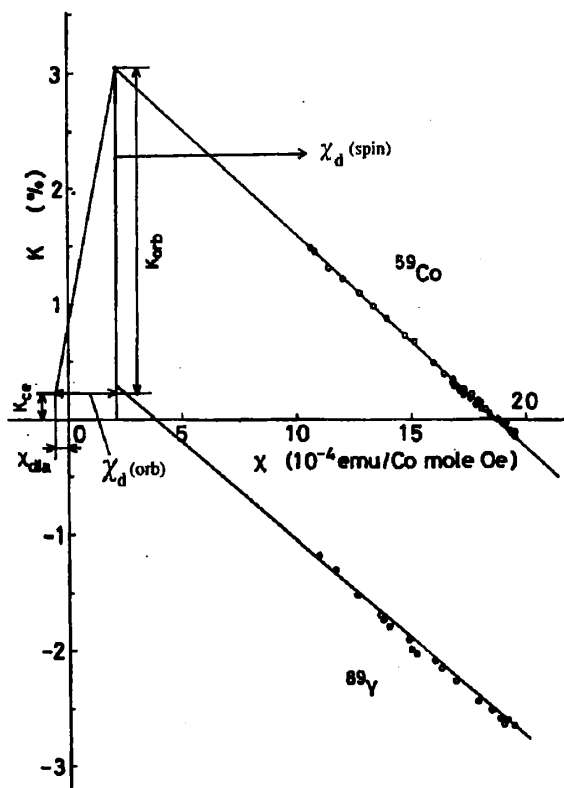


図3. YCo_2 における ^{59}Co 核および ^{89}Y 核のK- χ プロット。

詳しい[4]。同様に伝導電子による磁化率

($\chi_{\text{Ce}} = \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}} = 2\chi_{\text{Pauli}}/3$) とナイトシフト (K_{ce}) があるがバンド計算がないとわからない。また、この図には内殻のコア電子による反磁性磁化率 (χ_{dia}) が記されているが、この値は、Mendelsohnらの論文[19]に詳しく計算されている。図3でわかるように、実は、 K - χ プロットでは x 軸上で χ_{dia} だけマイナス側にシフトしたところが原点なのである。そのように定義されているのである。すなわち、NMRの標準物質とは内殻のコア電子の反磁性のみを示す物質のことなのである。このように K - χ プロットによって(4)式が成り立っていることがわかり、超微細相互作用の大きさを知ることができるが、更に、実験的に d 電子の $\chi_{\text{d(orb)}}$ の値がもとまること、従って、 $\chi_{\text{d(spin)}}$ の値がわ

かることが意義深い (図3参照)。また、 ^{89}Y についての結果は、磁性元素の磁気モーメントから非磁性元素 (Y) 位置への、いわゆるトランスファー内部磁場を見ていることになる。非磁性核のNMR測定ではこのトランスファー内部磁場を観測して、間接的に磁性原子の振る舞いを見ることになる。

$\text{Y}(\text{Co-Al})_2$ 系ではAlの組成 x が増加すると弱い遍歴電子 (バンド) 強磁性が出現するが、キュリー点 (T_{C}) 以上ではどの組成でもキュリー・ワイス則が成立することが知られている[16-18]。図4に最も T_{C} の高くなる組成 $x=0.15$ ($T_{\text{C}}=26\text{K}$) についての T_{C} 以上での K - χ プロットを示す[16]。強磁性体についてもやはり(4)式が成り立つことがわかり、傾きから内部磁場結合定数について $^{\text{Co}}A_{\text{hf}} = -88.9 \text{ kOe/Co spin}$, $^{\text{Al}}A_{\text{hf}} = -11.7 \text{ kOe/Co spin}$ (^{27}Al NMRについてはトランスファー内部磁場である) ともとまる。この $x=0.15$ では低温でCoあたり $0.138\mu_{\text{B}}$ のスピン磁気モーメントが存在していることが磁化測定の結果から分かっており[16,18]、それらの値から強磁性秩序状態では6MHz付近に ^{59}Co の共鳴信号があることになるが、それも実験で確認されている[16]。

NMRの実験ではまず共鳴信号を見つけ、NMRスペクトルを得ることが当然必要不可欠となる (信号が出ないと話にならない) が、(化学の高分解能NMRでプロトンを測定している方々にはそうでもないかもしれないが、) 磁気秩序状態での共鳴信号を見つけるこ

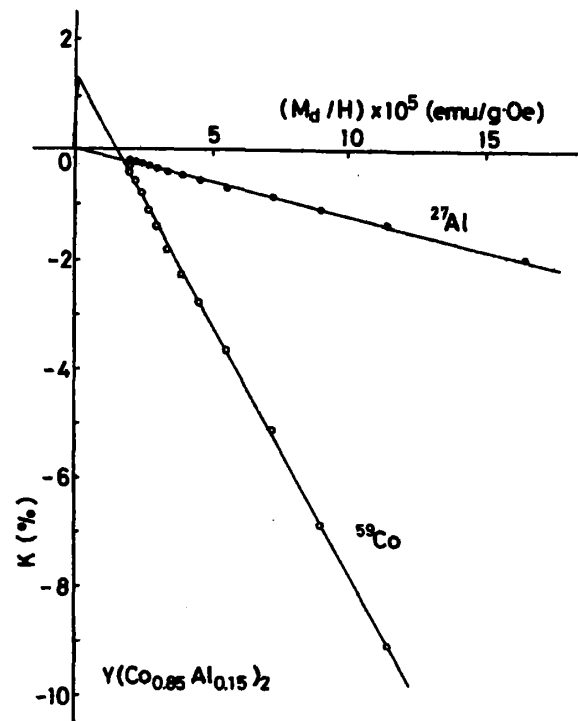


図4. 弱い強磁性体 $\text{Y}(\text{Co}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$ における ^{59}Co 核および ^{27}Al 核の K - χ プロット。

とは容易ではない。というのも磁気秩序相では磁性元素自身のNMR信号は3d元素の場合で数MHzから数百MHz程度まで、希土類などの軌道角運動量が消失していないような場合では数GHzにまでおよんで存在する事が通常であり、やみくもに探すのは得策とは言えない。筆者も経験したことがあるが、信号を見つけるだけに何十時間、場合によっては何週間、何カ月も要してしまうこともある。そこで、よく常とう手段的に用いられるのが図4に示したように、まず、常磁性状態のK- χ プロットから内部磁場結合定数を見積もっておき、それを基に磁気モーメントの大きさから磁気秩序状態での内部磁場を、すなわち共鳴周波数を見積もり信号を探すということをやするわけである。しかし、これはあくまでも高温での常磁性状態と低温での磁気秩序状態とが磁気相転移をはさんで同様の超微細相互作用が働いている（すなわち、電子状態が連続的に変化している）のだという仮定のもとに成り立っているのである。

2-2. 動的な測定、および理論との比較 — 縦・横緩和時間、 $T_1 \cdot T_2$ —

核磁気共鳴で測定できる動的な物理量としては縦緩和時間（スピン・格子緩和時間） T_1 と横緩和時間（スピン・スピン緩和時間） T_2 があり、実験的にはスピンエコー法によって測定される。まず T_1 について説明すると、 T_1 はエネルギーのやりとりに関係した緩和時間であり、通常、時間 t に依存した核スピンの磁化を $M(t)$ としたとき、次の式が通常成立する。

$$M(t) = M_0 \cdot [1 - \exp(-t/T_1)] \quad (5)$$

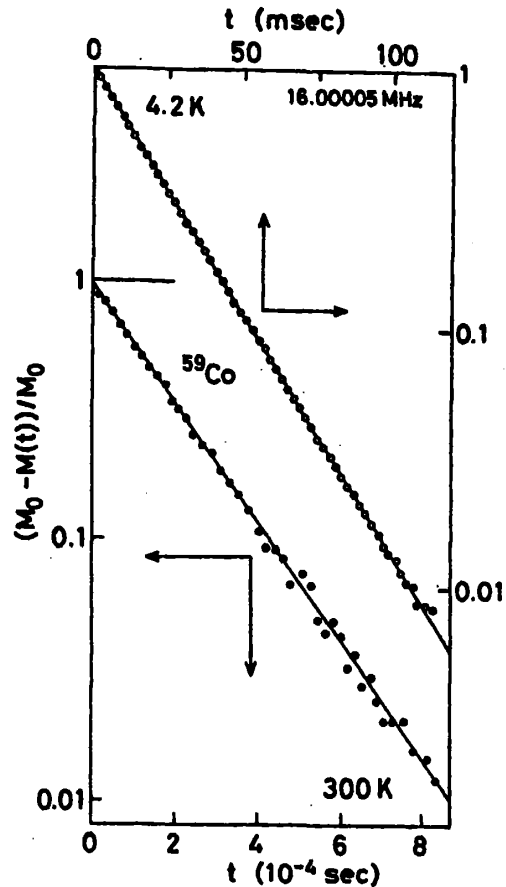
ただし、ここで、Saturation Recovery の条件を用いており、 $t=0$ では $M=0$ となるように飽和パルス（通常、くし状パルスを用いる）を観測のダブルパルスの前にかけておく。従って、時間 t は飽和パルスからスピンエコー（NMR信号）までの時間であり、 $M(0)=0$ から $M(\infty)=M_0$ へと回復していく過程を測定するわけである。図5に YCo_2 における ^{59}Co 核のスピンエコーNMRの実験例を示す。このように通常(5)式が良く成り立っていて、この傾きから T_1 が決まる。不均一な試料や核四重極相互作用が存在するような場合は、 $(M_0 - M(t))/M_0$ は図5の様には直線とならず曲がってくることがある。そのような緩和過程が直線からずれるような場合、何らかの曖昧さが実験に入ってきてしまうことは否めない。この図5のように二桁落ちまで緩和が直線的で、すなわち、単一の指数関数 ((5)式) で決まっているような場合には、その実験はかなり信頼できると言える。

横緩和時間 T_2 に関しては、スピンエコー法での励起パルスと収束パルスとの時間間隔を τ とし、次式が成り立つ。

$$M(\tau) = M_0 \cdot \exp(-2\tau/T_2) \quad (6)$$

T_2 はエネルギーのやり取りのない緩和時間で、一般的にその起源は難しく、また、実験的には静磁場の不均一度の影響を直接受け、本質的な値を見積もるのが大変難しい。しかし、本特集の伊藤氏の解説や文献[32]に出てくるように、核四重極共鳴のようにゼロ磁場で行える場合には線幅が狭くハイパワーの実験ができれば本質的な値がもとまる。それによって核スピン間の間接相互作用などの有意義な情報が詳細に得られ、電子系の交換相互作用についての情報が得られる可能性が出てくる。 T_2 に関しては本特集の伊藤氏の解説を御覧頂くこととし、ここでは、 T_1 について詳しく説明しよう。

図5. YCo_2 における ^{59}Co 核のスピンエコー信号の回復過程。



T_1 は定義のとおり、核スピンのエネルギーをもらったり放出したりする時の緩和時間である。エネルギーの放出先は格子とい

われる熱浴であるが、ここでは（金属や磁性の分野では）電子系のことである。ナイトシフト同様、緩和率もそれぞれのd電子などの磁性元素のスピンや軌道角運動量、伝導電子スピン、反磁性のそれぞれの寄与の和で表されるが、ここでは3d電子系を例に取りそのdスピンの寄与（この寄与が圧倒的に大きい）のみについて説明していく。

電子スピン系を媒介にした緩和過程はフェルミ統計におけるフェルミ面のぼやけ（ $\propto k_B T$ ）に依存する。すなわち緩和率（ $1/T_1$ ）は温度（ T ）に比例する。これはKorringaの関係といわれ乱雑位相近似理論（RPA）で次のように求められている[20,21]。

$$1/T_1 = (\pi \hbar) \cdot (k_B T) \cdot [\gamma_N \cdot A_{\text{hf}}(\text{spin}) \cdot \chi(\text{spin})]^2 \cdot F \cdot \kappa \quad (7)$$

ここで係数である F はフェルミ面での3dバンドの形によって決まる定数、また、 κ は交換

相互作用により増強する因子であり、RPAで計算する事ができる。通常の常磁性金属では(7)式に低温では従う。

核磁気緩和が理論を証明した顕著な例は超伝導体のBCS理論に対するものであろう。超伝導状態では良く知られているように、超伝導転移温度 (T_c) 以下の超伝導状態ではクーパー対の形成によりエネルギーギャップが生じ、その結果フェルミ面が消えてKorringa関係が成り立たず、ギャップタイプの緩和率を示し、

$$1/T_1 = A \cdot \exp(-\Delta_0(0)/k_B T) \quad (8)$$

となることや T_c 直下でギャップが開くときにできる $1/T_1$ のジャンプがBCSによって理論的に予想されていた。ここで A は定数、 $\Delta_0(0)$ は絶対零度での超伝導のエネルギーギャップである。BCS理論では $2\Delta_0(0) = 3.2k_B T_c$ となる。これがMasuda・Redfieldの実験[22]によって見事に証明されたことは有名である。

磁気的な系では電子スピン系の相互作用は一般に動的帯磁率 $\chi(q, \omega)$ によって記述され、NMRの縦緩和率を温度で割った $1/T_1 T$ のdスピン成分は以下のように表される[23]：

$$(1/T_1 T)_d = 2k_B \cdot \gamma_N^2 \sum_q A_H(q)^2 \text{Im} \chi(q, \omega_0) / \omega_0 \quad (9)$$

ここで q はスピンゆらぎの波数ベクトル、 ω はその周波数 (すなわちエネルギー) であるが、ここではNMRで見る緩和なので ω はNMR周波数 ω_0 となる。この式でわかるようにNMRでは動的帯磁率の q についての和 (つまり積分) を見ることになる。また、緩和には内部磁場結合定数もユニフォームのもの ($q=0$) ではなくスタガードなもの (q) を見ることに注意しなければならない。これは強磁性の場合 ($q=0$) よりも反強磁性の場合 ($q=Q$) に要注意である。動的帯磁率の虚数部分が出てくるのはエネルギーのやり取りをや

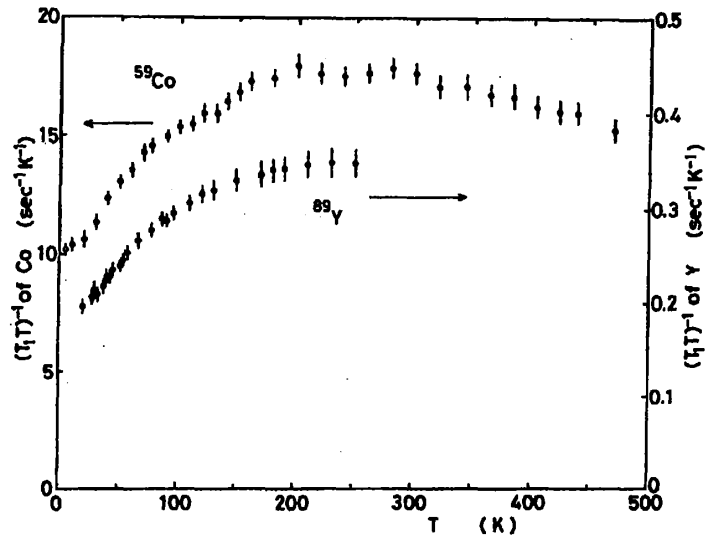


図6. YCo_2 における ^{59}Co 核および ^{89}Y 核の $1/T_1 T$ の温度変化。

るためには昇降演算子によらねばならないためである。したがって、この動的帯磁率を正しく記述できる動的な理論が構築されれば、その現象の対象となっている系での核スピン緩和が計算できることになる。逆にいうと、核磁気緩和の測定によって理論の検証が行えるわけだ。

ここで、再び YCo_2 および $\text{Y}(\text{Co-Al})_2$ 系を例にとって、具体的に説明しよう[15-17]。図6に YCo_2 における ^{59}Co および ^{89}Y の緩和率を温度で割った $1/T_1T$ を温度に対してプロットした。この振る舞いは静磁化率の温度変化(1図)と良く似ていることがわかる。 YCo_2 は強磁性に非常に近いパウリ常磁性体であるが、このような弱い磁性体に対しても、RPAなどの近似は高温ではすでに成り立たないことがわかっており、スピンゆらぎを自己無撞着(Self-Consistent)に繰り込んだ(Renormalization)理論(SCR理論)が守谷らによって展開されはじめて解決を見た[23]。SCR理論によると動的帯磁率の虚数部分を q , ω の小さなところで展開することにより結局(9)式から次式を得る[23,24,26]。

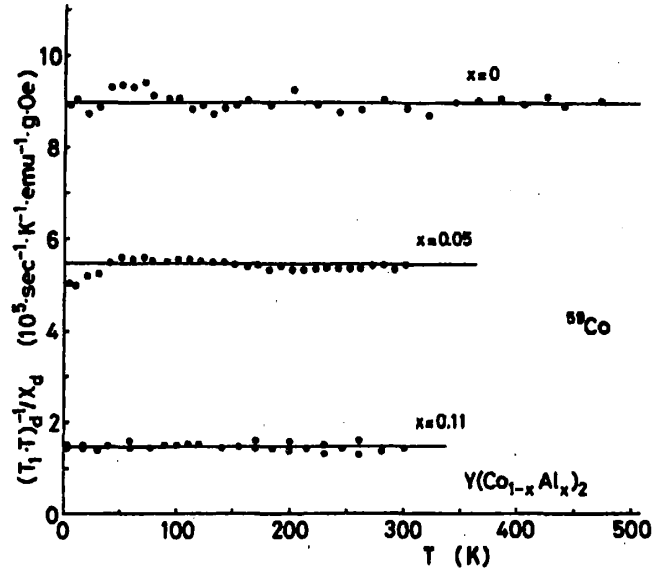


図7. $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ における ^{59}Co 核の $(1/T_1T)_d/\chi_d$ の温度変化。 $(1/T_1T)_d$ は χ_d に比例しており、弱い遷移電子強磁性体のSCR理論に良い一致を示す。

$$(1/T_1T)_d = K_0 \cdot \chi_d(\text{spin}) = [(\gamma_N \cdot A_H(q))^2 v_0 / (4\pi^2 \mu_B \Gamma_0)] \cdot \chi_d(\text{spin}) \quad (10)$$

ここで Γ_0 はスピンのゆらぎのエネルギー幅を表し、SCR理論では重要なパラメータである(v_0 は磁性原子あたりの体積)。この式で $K_0=[\dots]$ は定数であるので $1/T_1T$ はdスピン磁化率の一次に比例する。これは(7)式のRPAの結果とは大きく異なる。図6は確かにSCRの(10)式に従うように見える。これを実験的に確かめるために、図7に $\text{Y}(\text{Co-Al})_2$ 系の $1/T_1T$ を磁化率で割ったものを温度 T に対してプロットして示した[13,17]。それぞれのAl組成で(10)式が成立しているのがわかる。紺谷らはSCR理論によって強磁性領域から常磁性領域に至る次式のように統一的な関係式を導出した[25]。

$$(1/T_1T)_d = \frac{K_0 M_d / H}{1 + P M_d^3 / H} \quad (11)$$

ここでPは磁性原子のフェルミ面の大きさに比例したパラメータで Γ_0 同様SCR理論では大切なパラメータである。図8に弱い強磁性体 $Y(Co_{0.85}Al_{0.15})_2$ について低温の強磁性状態から常磁性状態まで異なる磁場の下で測定した ^{27}Al 核の $1/T_1T$ を示す（非磁性元素の核の方が線幅も小さくNMR測定がやり易いのである）。実線は同一のPの値で(11)式にフィットした曲線でSCR理論に良く従っていることがわかる。この関係式は紺谷らによって典型的な弱い強磁性である $ZrZn_2$ などでも確かめられている[25]。また、最近ではSCR理論はさらに実験と定量的に比較できるところまで発展してきており、高橋・守谷 [23, 26, 27] や我々の研究 [13, 14, 16, 17] によって多く

の典型例で定量的にSCR理論が正しいことが確認されてきている。

現在のところ実験を高温まで定量

的に正しく記述できる理論は、上述の弱い遍歴電子強磁性（要するにパウリ常磁性の側の極限を出発とした領域）を対象としたSCR理論[23]と全く逆のAndersonモデルに基づいた局在電子の理論[28]の2つしか存在しない。後者の理論では、磁気転移点以上の高温で $1/T_1$ は温度に依らない一定の値をとり、

$$(1/T_1)_d = (2\pi)^{1/2} \cdot (2\mu_B \cdot \gamma_N \cdot A_{hf}(q))^2 \cdot S(S+1) / (3z\omega_{ex}) \quad (12)$$

と表される[28]。ここでSは電子のスピン、zはNMR核の周りの最近接磁性原子の数、 ω_{ex} は交換周波数である。したがって、局在モーメント系では T_1 は温度によらず一定値となるわけである。しかし、実はこのことは局在系だけの特徴と言うわけではない。(10)式を良くご覧いただきたい。右辺の温度変化は $\chi_d(\text{spin})$ が担っており、これは実験的にもSCR理論からもキュリー・ワイス則に従うことがわかっているわけで、高温の極限では左辺の分母のTとこのキュリー・ワイス項が相殺しあい結局、弱い遍歴電子系でも $T_1 \rightarrow \text{一定}$ となるのである。

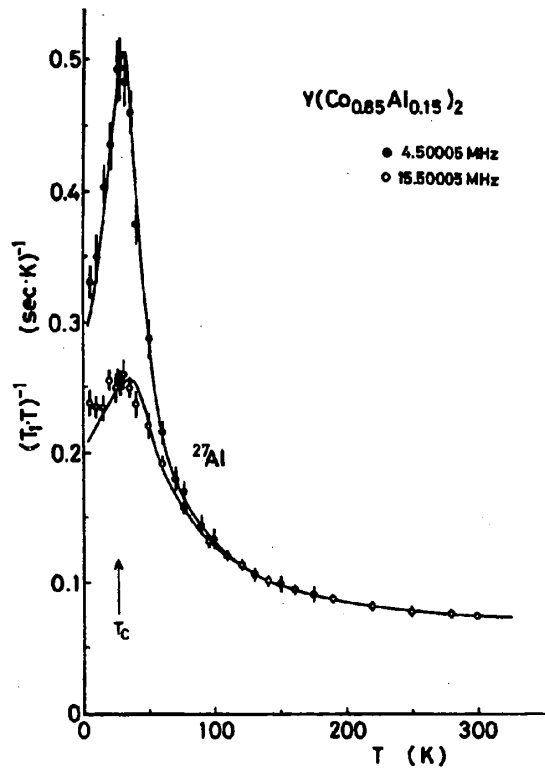


図8. 弱い強磁性体 $Y(Co_{0.85}Al_{0.15})_2$ における ^{27}Al 核の $1/T_1T$ の温度変化。測定は4.50005MHz(●)および15.50005MHz(○)の固定周波数で行われた。

図9に局在電子系の立方晶ラーベス相化合物 $\text{Y}(\text{Mn}-\text{Al})_2$ 、Mnホイスラー化合物の Pd_2MnAl と上述の弱い強磁性体である $\text{Y}(\text{Co}-\text{Al})_2$ に加えて、両者の中間的な位置にある、 $\text{Lu}(\text{Co}-\text{Al})_2$ 系に対する核磁気緩和を非磁性核の ^{27}Al のNMRで調べた結果をまとめて示す[13]。このように高温ではどの場合も $1/T_1$ ＝一定となっていることがわかっていただけであろう。すなわち、定性的な議論をしていても理論と比較したことにならないのである。ここで緩和率の絶対値を見て欲しい。弱い強磁性から局在モーメント系へと $1/T_1$ が2桁も変化していることがわかる。定量的な比較こそが重要なのである。この絶対値は弱い強磁性の場合は(10)、(11)式に一致し、局在電子系では(12式)に一致することが確かめられている[13,16,17]。

中間領域ではまだ比較すべき定量的な動的理論は存在しない（ただし、現象論的理論は存在する[29]）。

このような中間領域の磁性体にはインバー合金や高温超伝導体、強相関係のMott化合物などの興味ある物質群が含まれると考えられ、現在まさに注目されている領域である。この領域を記述できる動的理論の発展・展開が待たれる。ちなみにここでは局在モーメント系に対し、非磁性元素の核である ^{27}Al の場合（トランスファー内部磁場の場合）の例のみを示したが、実際に、絶縁体や半導体の磁性体の常磁性状態において、磁性元素自身のNMR、NQRを観測した実験は、最近の CuO [30、本特集の伊藤氏の解説にも出てくる]、 La_2CuO_4 [31,32]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [33]の他には（筆者の知る限りでは）例がない。緩和が速すぎて観測が難しい、といったところであろうが、理論の発展に必要不可欠となる実験データの蓄積も大いに望まれるところである。

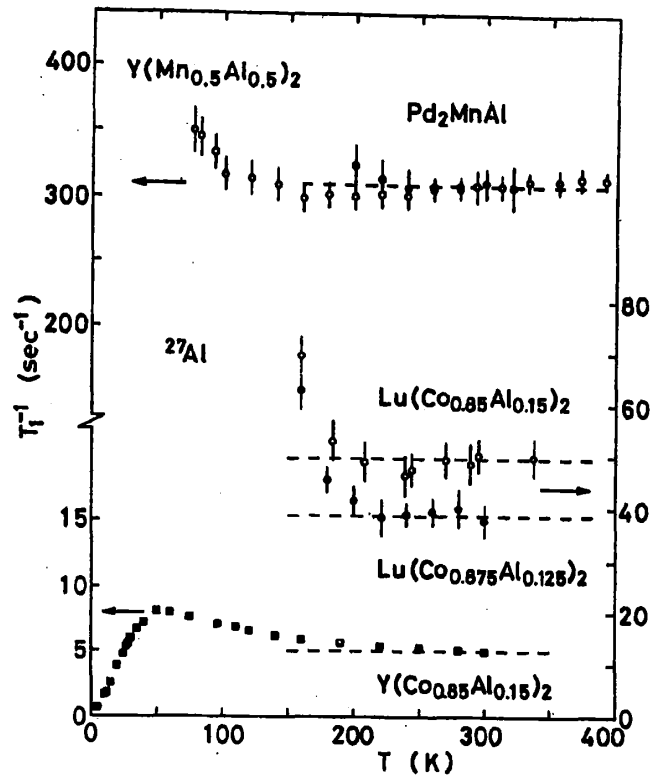


図9. 種々の金属磁性体 $\text{Y}(\text{Co}-\text{Al})_2$:弱い強磁性体、 $\text{Lu}(\text{Co}-\text{Al})_2$:インバー型中間領域強磁性体、 $\text{Y}(\text{Mn}-\text{Al})_2$ と Pd_2MnAl :局在モーメント系金属反強磁性体における ^{27}Al 核のスピン格子緩和率 T_1^{-1} の温度変化。

2-3. 電氣的相互作用（核四重極共鳴）

核磁気共鳴には、これまで述べてきた様な磁氣的な超微細相互作用に加え、電氣的な相互作用も存在する。核スピン (I) が $1/2$ より大きくなると原子核は球から歪んで四重極モーメント (eQ) を持ち、この核四重極モーメントが結晶内の核位置に電場勾配 (eq 、核位置での結晶の対称性が立方対称より低対称なら必ず存在する) と以下のハミルトニアンで記述されるような相互作用を行い核スピンのエネルギーレベルがゼロ磁場の状態であっても分裂する。

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) - \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)] \quad (13)$$

ここで η は非対称パラメータである。その分裂順位間の遷移を観測することにより、核四重極共鳴 (NQR) と呼ばれる共鳴現象が観測される。

核四重極共鳴について、さらに詳細は中村氏、伊藤氏や後藤氏の解説に詳しいのでそちらをお読みいただきたい。ここでひとつだけ注意しておきたいことは、NQRで緩和を測定するときに核四重極相互作用 (Q) で緩和しているのか、または磁氣的 (γ_N) に緩和しているのか、実験的に確認しておくことが重要である、ということである。たとえば、高温超伝導体の核磁気共鳴では銅に二つのアイソトープ ^{63}Cu と ^{65}Cu が存在し、 Q の比は $^{63}Q/^{65}Q=1.07$ となるが γ_N の比は $^{63}\gamma_N/^{65}\gamma_N=0.933$ と Q の比とは逆転しており実験で確かめることができ、この高温超伝導体の場合は γ_N^2 、すなわち磁氣的な機構による緩和であることが確認されている [34]。それをふまえた上で、ここに登場する伊藤氏、後藤氏、石田氏の解説にあるようなその後の発展へと展開していつているのである。

3. 終わりに

以上、簡単に「核磁気共鳴で見た物性研究」について序論的解説を行ってきた。核磁気共鳴などの Hyperfine Interaction の分野では、核スピンの振る舞いを観測し、超微細相互作用を通して電子系（特に電子スピン）の振る舞いに関する情報を得ようとするわけで、磁性の分野などではどうしても中性子回折・散乱のように直接電子スピンを見る実験に比べると、靴の裏から足をかくようなことになりかねない。しかしながら、本特集で解説されているように、超微細相互作用の機構がはっきりしてくると非常に威力を発揮することに

なる。また、非常に精度の高い実験が可能で、物理現象の詳細な振る舞いを各サイトサイトでミクロに測定する研究や理論の検証を行うのに必要不可欠な研究手段であるといえる。また、装置が中性子実験のようにビッグサイエンス的でなく一研究室単位で実験が可能で、物性の温度変化を詳細に測定することが比較的簡単に行えるという大きな利点がある。若手が中心となって活発に研究が行われ、この分野がこれからもどんどん発展していくことを期待して止まない。

最後に、私の要請に応じて、ご多忙にもかかわらず、執筆して下さった若手研究者の方々に心から感謝致します。ここでご紹介した実験は理解を深めるための実例として掲げたわけですが、滝川仁博士 (IBM Watson)、安岡弘志教授 (東大・物性研) との共同研究が中心となっています。また、清水禎博士 (金属材料技術研究所)、今井卓助教授 (MIT)、中村裕之助手 (京大・工)、伊藤豊博士 (高知大・理)、高橋慶紀教授 (姫路工大・理)、加藤将樹助手 (京大・理)、小菅皓二教授 (京大・理) の諸氏には日頃から著者の無知を補うべく数々のご議論・ご教示を賜っています。この場を借りてこれらの方々に深く感謝の意を表します。

4. 参考文献

- [1] A.Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University Press, 1961).
- [2] C.P.Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd Enlarged and Updated Edition (Springer-Verlag, New York-Berlin-Heidelberg, 1989).
- [3] G.C.Carter, L.H.Bennett and D.J.Kahan, *Metallic Shifts in NMR, Part I* (Pergamon Press, Oxford, 1977).
- [4] A.Abragam and B.Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford, 1970).
- [5] 益田義賀, 「核磁気共鳴の基礎」 (丸善、1985) .
- [6] 安岡弘志, 「物理学最前線 8」 (共立出版、1984) pp.89-149 および「遍歴電子系の磁性と超伝導」 (川畑有郷・安岡弘志編、裳華房) pp141-173.
- [7] 朝山邦輔, 遍歴電子系の磁性と超伝導 (川畑有郷・安岡弘志編、裳華房、1992) pp.60-109.
- [8] 北岡良雄、朝山邦輔, 日本物理学会誌48 (1987) pp.753-759.
- [9] C.P.Penington and C.P.Slichter, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*

- II*, Ed. D.M.Ginsberg (World Scientific, Singapore, New Jersey, 1990) pp.269-367.
- [10] 滝川仁, 固体物理25 (1990) 723-735、および、パリティー別冊シリーズNo.6 "高温超伝導[2]", (丸善, 1990) pp.159-164.
- [11] 今井卓、安岡弘志, パリティー別冊シリーズNo.6 "高温超伝導[2]", (丸善, 1990) pp.159-164.
- [12] 清水禎、安岡弘志, 固体物理28 (1993) 671-676.
- [13] 吉村一良, 日本金属学会会報 (解説) 29 (1990) pp.981-989.
- [14] 吉村一良, 物理学会誌 (最近の研究から) 42 (1987) 994-999.
- [15] K.Yoshimura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 503
- [16] K.Yoshimura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 56 (1987) 1138.
- [17] K.Yoshimura *et al.*, Phys. Rev. B 37 (1988) 3593.
- [18] K.Yoshimura and Y.Nakamura, Solid State Commun. 56 (1985) 767.
- [19] L.B.Mendelsohn, F.Giggs and J.B.Mann, Phys. Rev. 2A (1970) 1130.
- [20] T.Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. 18 (1963) 516.
- [21] A. Narath and H.T.Weaver, Phys. Rev 15 (1968) 373.
- [22] Y.Masuda and A.G.Redfield, Phys. Rev. 125 (1959) 159.
- [23] T.Moriya, *Spin Fluctuation in Itinerant Electron Magnetism* (Springer, 1985)
- [24] T.Moriya and K.Ueda, Solid State Commun. 15 (1974) 169; K.Ueda and T.Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. 38 (1975) 32.
- [25] M.Kontani *et al.*, Solid State Commun. 18 (1976) 1251; M.Kontani, J. Phys. Soc. Jpn. 42 (1977) 83.
- [26] Y.Takahashi and T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 1592.
- [27] Y. Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 3553.
- [28] T.Moriya, Prog. Theore. Phys. 16 (1956) 23; 16 (1956) 641.
- [29] T.Moriya and Y.Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1987) 397.
- [30] Y.Itoh *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 1143.
- [31] T.Imai, C.P.Slichter, K.Yoshimura and K.Kosuge, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1002.
- [32] T.Imai, C.P.Slichter, K.Yoshimura, M. Katoh and K.Kosuge, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 1254.
- [33] M.Mali *et al.*, Physica C 175 (1991) 581.
- [34] T.Imai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 2280-2283.